

明 細 書

酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法と積層体

技術分野

本発明は、酸化触媒、イオン伝導体などの用途展開が期待されている、活性酸素種である O_2^- や O^- などの酸素ラジカルを高濃度に含むカルシウムアルミネート膜およびその積層体に関する。

背景技術

O_2^- や O^- などの酸素ラジカルは、活性酸素の1種であり、有機物や無機物の酸化過程で重要な役割を果たすことが知られている。酸化物化合物の固体表面上に吸着した O_2^- については、広範な研究が行われている（J. H. Lunsford, Catal. Rev. 8, 135, 1973, M. Che and A. J. Trench, Adv. Catal, 32, 1, 1983. 参照）。

この研究では、 γ 線などの高エネルギーの放射線を酸化物化合物表面に照射することで O_2^- を作成している。

O_2^- を構成アニオンとする結晶は RO_2 （ R =アルカリ金属）が知られているが、これらの化合物はいずれも 300°C 以下の低温で容易に分解してしまうため、酸化触媒、イオン伝導体などの用途には使用できない。

1970年にH. B. Bartlらは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下、 $C_{12}A_7$ という）結晶においては、2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち、2個はネットワークに含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在すると主張している（H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jarhrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547 参照）。

また、細野らは、 CaCO_3 と Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料として空气中で 1200°C の温度で固相反応により合成した $C_{12}A_7$ 結晶中に $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度の O_2^- が包接されていることを電子スピン共鳴の

測定から発見し、フリー酸素の一部が O_2^- の形でゲージ内に存在するというモデルを提案している (H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1997 参照)。

$C_{12}A_7$ は、融点 1415°C の安定な酸化物であり、包接される O_2^- の量を増加させ、可逆的な取り込み、放出が可能となれば、酸化触媒、イオン伝導体などとしての用途が開けるものと期待できる。

細野らは更に、前記 O_2^- を包接する $C_{12}A_7$ について検討を行い、 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 又は CaO と、 Al_2O_3 又は $Al(OH)_3$ とを原料に用い、酸素分圧 10^4Pa 以上、水蒸気分圧 10^2Pa 以下の乾燥酸化雰囲気下、 1200°C 以上 1415°C 未満の温度で焼成し、固相反応させることで、活性酸素種である O_2^- 及び O^- を $10^{20}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度で包接する $C_{12}A_7$ を得ている (特開2002-3218公報参照)。

発明の開示

しかし、細野らの見いだした高濃度に活性酸素種を含有する $C_{12}A_7$ を産業上利用する場合、更に解決すべき課題がある。

すなわち、高濃度の酸素ラジカルを含有する $C_{12}A_7$ を、酸化触媒、イオン伝導体等の用途に適用する場合、当該用途に応じた機能を充分発揮させるためには、それぞれの用途に適合した様々な形態とする必要がある。

$C_{12}A_7$ を粉末形態で使用する場合以外は、形態の付与は $C_{12}A_7$ を焼結させることによってなされるのが一般的である。焼結体は、原料となる $C_{12}A_7$ 粉末またはカルシウム化合物とアルミニウム化合物との混合粉末を、金型等を用いて所定の形状に成形した後に焼成することによって、製造することができる。しかし、大面積の板状品等の大型品を製造する際には大規模な成形機や焼成炉が必要になるため、高価なものになってしまう。

この対策として、大面積化が比較的容易な $C_{12}A_7$ の膜を形成させることが考えられる。しかし、膜形成の具体的な方法として、スパッタ法やレーザーアブレイシブ法などの物理気相蒸着 (PVD) 法、ゾルゲル法あるいは化学気相蒸着 (CVD) 法等が挙げられるが、それぞれに問題点があった。

すなわち、PVD法やゾルゲル法で得られる $C_{12}A_7$ 膜は非晶質であり、そのままでは酸素ラジカルを包接することができない。酸素ラジカルを高濃度に包接できる結晶質の $C_{12}A_7$ とするためには、成膜後さらに1000℃以上の高温で熱処理する必要がある。

CVD法によれば結晶質の $C_{12}A_7$ を直接成膜することが可能であるが、基材は1000℃以上の高温に保持せねばならない。従い $C_{12}A_7$ 膜と基材との熱膨張係数が一致しないと、冷却時に膜が基材から剥離したり、膜にクラックが発生したりする。

上記のように、従来の方法では、酸素ラジカルを高濃度に包接できる結晶質の $C_{12}A_7$ 膜を得るための基材は、1000℃以上の高温に耐え、高温で $C_{12}A_7$ と反応せず、さらに $C_{12}A_7$ と熱膨張係数が一致するものでなければならず、基材の材質が大幅に制限されている。

本発明者らは、 $C_{12}A_7$ 焼結体、ことに $C_{12}A_7$ 膜の有する前記の問題点について、溶射法と呼ばれる膜形成法を用いることにより解決でき、しかも酸素イオン導電性に優れる積層体が容易に再現性高く得ること見出し、本発明に至ったものである。

即ち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

- (1) 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であって、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネートの粉末を用いて溶射することとを特徴とする酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法。
- (2) 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネートの酸素ラジカル含有量が 10^{20} cm^{-3} 以上である上記(1)に記載の製造方法。
- (3) 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末の主たる鉱物相が、結晶性の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($C_{12}A_7$)である上記(1)又は(2)に記載の製造方法。
- (4) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($C_{12}A_7$)は、Ca源とAl源とを、Ca:Alのモル比が0.77:1~0.96:1にて固相反応させて得られる上記(3)に記載の製造方法。
- (5) 酸素分圧 10^4 Pa 以上、水蒸気分圧 10^2 Pa 以下、 $1200^\circ\text{C} \sim 1415^\circ\text{C}$ の乾燥酸化雰囲気にて固相反応させるか、固相反応後に該乾

乾燥酸化雰囲気に保持する上記（４）に記載の製造方法。

（６）プラズマ溶射にて溶射する上記（１）～（５）のいずれかに記載の製造方法。

（７）基材上に酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を形成してなる積層体であって、前記酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射して成ることを特徴とする積層体。

（８）酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の厚みが $5\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ である上記（７）に記載の積層体。

（９）酸素ラジカル含有カルシウムアルミネートの酸素ラジカル含有量が 10^{20}cm^{-3} 以上である上記（７）又は（８）に記載の製造方法。

（１０）基材が酸化ジルコニウムの焼結体である上記（７）～（９）のいずれかに記載の積層体。

本発明によれば、原料に予め高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート粉末を用いてこれを溶射することにより、高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート膜が得られるので、用途に応じて大面積や複雑形状の酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を容易に再現性高く提供することができ、産業上非常に有用である。

加えて、本発明によれば、所望の形状、特性を有する基材表面に、高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート膜を形成した積層体が提供され、この積層体は、例えば、酸化触媒、イオン伝導体用途に好適であり、産業上有用である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であって、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射することを特徴とする酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であり、カルシウムアルミネート粉末の酸素ラジカル含有量が好ましくは、 10^{20}cm^{-3} 以上、特に好ましくは $2\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上であることを

特徴とする前記の酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法である。

本発明は、本発明者が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を得る方法をいろいろ検討した結果、カルシウムアルミネート粉末を原料粉末としてこれを溶射するときにカルシウムアルミネート膜が得られ、このときにカルシウムアルミネート粉末の結晶性がほぼ保たれることから、この性質を利用して、予め酸素ラジカルを含有させたカルシウムアルミネートの粉末を使用することにより、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を得ることができ、従来技術の前記問題が一気に解消できることを見出したことに基づいている。

本発明におけるカルシウムアルミネートは、主たる元素がCa、Al、O（酸素）で構成され、さらに主たる鉱物相が結晶性の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) である。カルシウムアルミネートとしては、他に、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2)、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) などの鉱物相を含有できるが、結晶質の C_{12}A_7 だけが酸素ラジカルを、好ましくは、 10^{20}cm^{-3} 以上、特に好ましくは、 $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 以上の高濃度で包接する性質を有する。

カルシウムアルミネートの主たる成分を C_{12}A_7 にするためには、その製造原料である、Ca源とAl源中に含まれるCa：Alのモル比を、こ好ましくは0.77：1～0.96：1、特に好ましくは0.81：1～0.90：1とすることが好適である。Ca：Alのモル比が上記以外の範囲では、 C_{12}A_7 以外のカルシウムアルミネートである C_3A やCAの生成量が多くなり、酸素ラジカルを包接する性質が損なわれるので好ましくない。

本発明に用いられるカルシウムアルミネート粉末は、前述の配合となるように、いろいろな原料から得ることができる。その原料として用いられるCa源としては、例えば石灰石 (CaCO_3)、消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) または生石灰 (CaO) などがあげられる。また、Al源としては、アルミナ (Al_2O_3)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、ボーキサイトまたはアルミ残灰などがあげられる。これらのうち、入手が容易であり安

全性が高いことから、特に CaCO_3 及び Al_2O_3 を好適に使用することができる。

前記の Ca 源と Al 源を混合後、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させることによって、あるいは固相反応後に雰囲気と温度を制御した条件下で好ましくは 1～10 時間保持することによって、酸素ラジカルを好ましくは 10^{20} cm^{-3} 以上、特に好ましくは $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度で包接するカルシウムアルミネートが得られる。上記した雰囲気と温度を制御した条件としては、例えば、酸素分圧が好ましくは 10^4 Pa 以上、特に好ましくは $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上、水蒸気分圧が好ましくは 10^2 Pa 以下、特に好ましくは 50 Pa 以下、温度が好ましくは $1200^\circ\text{C} \sim 1415^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $1250^\circ\text{C} \sim 1370^\circ\text{C}$ の乾燥酸化雰囲気が好適である。

上記のようにして得た高濃度の酸素ラジカルを包接したカルシウムアルミネートは、粉碎や篩い分けなどの方法で好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ に粒径を調整して、溶射用の原料に適した粉末とされる。

本発明における溶射法としては、プラズマ溶射法、フレイム溶射法、爆発溶射法あるいはレーザー溶射法等であればいずれでも良いが、膜の均一性や膜と基材の密着性が良好であり、安全性や経済性にも優れたプラズマ溶射法が特に好ましい。

本発明において溶射法により何故に酸素ラジカルを高濃度に包接したカルシウムアルミネート膜が良好に得られるかの理由については、必ずしも明らかでないが、本発明者は次の通りに考えている。即ち、溶射法に用いる一般的な溶射装置においては、粉末等の原料が溶射ガンと呼ばれる部位に搬送されると同時に、プラズマやフレイムによって高温に加熱されて少なくとも表面が液状になり、これが溶射ガンの先端から連続的に噴射されて基材表面に付着した後、凝固することによって膜が形成されると言われている。

本発明により溶射法で得られるカルシウムアルミネート膜は、厚みが好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ を有し、

かつPVD法、ゾルゲル法あるいはCVD法で得られる膜とは異なり、基材を加熱せずに成膜されるにも拘わらず結晶質である。これは、溶射法における原料がPVD法、ゾルゲル法あるいはCVD法とは異なり、気化あるいは化学反応等による著しい状態変化を起こさずに、単に表面或いはその近傍が高温で融解した後に基材上で凝固するに過ぎず、原料の組成や結晶構造がそのまま膜に反映されやすいためである。

また、本発明は、基材上に酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を形成してなる積層体であって、前記酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射して成ることを特徴とする積層体であり、好ましくは、基材が酸化ジルコニウムからなる焼結体であることを特徴とする前記の積層体である。

本発明では、基材を加熱せずに結晶質のカルシウムアルミネート膜が得られ、しかも溶射法を採用しているので、基材の材質は耐熱性、反応性あるいは熱膨張係数によって制限されず、広い範囲で選定できる特徴があり、いろいろな積層体を得ることができる。このためセラミックス基材だけでなく、例えばPVD法、ゾルゲル法あるいはCVD法では困難であった金属やガラスの基材なども用いることができる。また溶射の際に溶射ガンを移動させれば、大面積の基材や、曲面を有する基材上への成膜も容易にできる。基材は必要に応じ、膜との密着性を向上させるため表面粗化の前処理が施される場合がある。

特に、本発明の好ましい実施態様として、基材に酸化ジルコニウムからなる焼結体を用いた積層体が挙げられる。この積層体は高温（約750℃）条件下で酸素イオンの移動が可能である酸化ジルコニウムの焼結体表面に高酸素ラジカル含有のカルシウムアルミネート膜が形成されているので、酸素ラジカル或いは酸素イオンを提供するイオン源として好適に用いられる。なお、本発明における酸化ジルコニウム（ ZrO_2 、ジルコニアともいう）の焼結体は、ジルコニア単独の焼結体の他、酸化イットリウム（ Y_2O_3 、イットリアともいう）或いは酸化カルシウム（ CaO 、カルシアともいう）などで安定化したジルコニアの焼結体も含むものである。

実施例

以下、実施例及び比較例をあげて、さらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるべきでないことはもちろんである。

実施例 1

炭酸カルシウム (CaCO_3) 粉末と、アルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 粉末を、CaとAlのモル比が0.82:1になるように混合した後、大気中、1300℃で3時間焼成して白色粉末を得た。冷却後X線回折測定を行い、この粉末が C_{12}A_7 であることを確認した。

さらに前記粉末を酸素分圧 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、水蒸気分圧 10^2 Pa の乾燥酸化雰囲気下、1250℃で2時間焼成した。冷却後室温及び77KでのESRスペクトルを測定し、それぞれの吸収バンドの強度から O_2^- イオンラジカル及び O^- イオンラジカルの濃度を求めたところ、それぞれ $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった（以下、この粉末を「酸素ラジカル含有 C_{12}A_7 粉」という）。

前記の酸素ラジカル含有 C_{12}A_7 粉を粉碎、篩い分けして10～100 μm の粉末を調製し、プラズマ溶射機に装填した。プラズマガスはアルゴンと水素の混合ガスを用い、電流値500アンペア、電圧値64ボルト、溶射距離100mmの条件で、表面を#54の Al_2O_3 プラスト材でプラスト処理して粗らした鋼製の基材上に溶射を行った。

得られた溶射膜は、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって厚さ約150 μm で基材に隙間無く密着していることを確認した。またX線回折測定によって結晶質の C_{12}A_7 であることを確認した。さらに膜を基材から剥ぎ取った後、ESRスペクトルを測定し、 O_2^- イオンラジカル及び O^- イオンラジカルの濃度を求めたところ、それぞれ $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

実施例 2

実施例1の酸素ラジカル含有 C_{12}A_7 粉を、粉碎、篩い分けして10～50 μm の粉末を調製し、プラズマ溶射機に装填後、直径25mm、厚さ

2. 8 mmのイットリア (Y_2O_3) 安定化ジルコニア (ZrO_2) 円板 (ニッカトー製 YSZ-8) の片面をブラスト処理した基材上に、実施例 1 と同じ条件で溶射を行った。

得られた溶射膜は、実施例 1 と同じ操作で、厚さ約 $100\ \mu m$ で基材に隙間無く密着していること、結晶質の $C_{12}A_7$ であること、 O_2^- イオンラジカル及び O^- イオンラジカルの濃度が、それぞれ $5 \times 10^{20}\ cm^{-3}$ であることを確認した。

実施例 3

実施例 2 において、円板の代わりに、外径 17 mm、内径 13 mm、長さ 300 mm の円筒状のイットリア安定化ジルコニア (ニッカトー製 YSZ-8) を用い、外面をブラスト処理して基材としたこと以外は、実施例 2 と同様にして溶射を行い、溶射膜が厚さ約 $120\ \mu m$ で基材に隙間無く密着していること、結晶質の $C_{12}A_7$ であること、 O_2^- イオンラジカル及び O^- イオンラジカルの濃度が、それぞれ $4 \times 10^{20}\ cm^{-3}$ であることを確認した。また、このものは $750^\circ C$ において、酸素イオンのイオン源として動作可能であった。

比較例

実施例 1 と同様にして、 O_2^- イオンラジカル及び O^- イオンラジカルをそれぞれ $5 \times 10^{20}\ cm^{-3}$ 含む $C_{12}A_7$ 粉末を作製した後、金型成形を行い、さらに酸素分圧 $4 \times 10^4\ Pa$ 、水蒸気分圧 $10^2\ Pa$ の乾燥酸化雰囲気下、 $1390^\circ C$ で 2 時間焼成して焼結体を作製した。焼結体の一部を粉碎後、X 線回折測定を行い $C_{12}A_7$ であることを確認した。また ESR スペクトルを測定で求めた O_2^- イオンラジカル及び O^- イオンラジカルの濃度はそれぞれ $6 \times 10^{20}\ cm^{-3}$ であった。この焼結体の残部を加工して、直径 50 mm、厚さ 5 mm の円板を作製した。

この円板をターゲットとして、RF マグネトロンスパッタ装置を用いて鋼製の基材上に厚さ $100\ nm$ のスパッタ膜を形成した。得られた膜は X 線光電子スペクトル測定 (XPS) によって、 $C_{12}A_7$ の組成を有する力

ルシウムアルミネートであることを確認したが、X線回折測定によって明瞭な回折線が得られず非晶質であった。

さらにスパッタ時間を延長したところ、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のスパッタ膜となった時点で、膜が基材から剥離したので、剥落した膜を捕集してESRスペクトルを測定し、 O_2^- イオンラジカル及び O^- イオンラジカルの濃度を求めたところ、それぞれ $1 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 以下であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、原料に予め高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート粉末を用いてこれを溶射することにより、高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート膜が得られるので、用途に応じて大面積や複雑形状の酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を容易に再現性高く提供することができ、産業上非常に有用である。

加えて、本発明によれば、所望の形状、特性を有する基材表面に、高濃度に酸素ラジカルを含有するカルシウムアルミネート膜を形成した積層体が提供され、この積層体は、例えば、酸化触媒、イオン伝導体用途に好適であり、産業上有用である。

請求の範囲

1. 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法であって、酸素ラジカル含有カルシウムアルミネートの粉末を用いて溶射することを特徴とする酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の製造方法。
2. 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネートの酸素ラジカル含有量が 10^{20} cm^{-3} 以上である請求項 1 に記載の製造方法。
3. 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末の主たる鉱物相が、結晶性の $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) である請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。
4. $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) は、Ca 源と Al 源とを、Ca : Al のモル比が $0.77 : 1 \sim 0.96 : 1$ にて固相反応させて得られる請求項 3 に記載の製造方法。
5. 酸素分圧 10^4 Pa 以上、水蒸気分圧 10^2 Pa 以下、 $1200^\circ\text{C} \sim 1415^\circ\text{C}$ の乾燥酸化雰囲気にて固相反応させるか、固相反応後に該乾燥酸化雰囲気に保持する請求項 4 に記載の製造方法。
6. プラズマ溶射にて溶射する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。
7. 基材上に酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜を形成してなる積層体であって、前記酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜が酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート粉末を用いて溶射して成ることを特徴とする積層体。
8. 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネート膜の厚みが $5 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ である請求項 7 に記載の積層体。

9. 酸素ラジカル含有カルシウムアルミネートの酸素ラジカル含有量が 10^{20} cm^{-3} 以上である請求項 7 又は 8 に記載の製造方法。
10. 基材が酸化ジルコニウムの焼結体である請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01F7/16, C04B41/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01F7/16, C04B41/87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-69759 A (Kabushiki Kaisha Karushido), 14 March, 1995 (14.03.95), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-146346 A (Minolta Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Abstract; Claims & US 2002/0086190 A1	1-10
A	JP 2002-3218 A (Japan Science and Technology Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text & WO 01/79115 A1 & EP 1215173 A1 & US 2002/0172726 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2004 (29.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-316867 A (Japan Science and Technology Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text (Family: none)	1-10
P,A	JP 2003-128415 A (Japan Science and Technology Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text & WO 03/033406 A1	1-10
P,A	JP 2003-226571 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 August, 2003 (12.08.03), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C01F7/16, C04B41/87

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C01F7/16, C04B41/87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-69759 A (株式会社カルシード) 1995.03.14 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-146346 A (ミノルタ株式会社) 2002.05.22 要約 特許請求の範囲 &US 2002/0086190 A1	1-10
A	JP 2002-3218 A (科学技術振興事業団) 2002.01.09 全文 &WO 01/79115 A1 &EP 1215173 A1 &US 2002/0172726 A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.2004

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G

9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-316867 A (科学技術振興事業団) 2002. 10. 31 全文 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2003-128415 A (科学技術振興事業団) 2003. 05. 08 全文 & WO 03/033406 A1	1-10
P, A	JP 2003-226571 A (電気化学工業株式会社) 2003. 08. 12 全文 (ファミリーなし)	1-10